

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-282348

(43)Date of publication of application : 12.12.1991

(51)Int.Cl.

G01N 5/02

(21)Application number : 02-085308

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1990

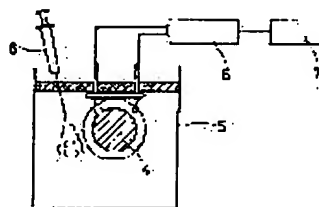
(72)Inventor : HAMADA YUJI  
FUJII TAKANORI  
FUJII SUKEYUKI  
TSUJINO YOSHIKAZU  
KUROKI KAZUHIKO

## (54) DETECTING ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To allow the selective detection of materials by providing a crystal oscillator and thin films consisting of host molecules formed on both surfaces of the crystal oscillator.

**CONSTITUTION:** This detecting element consists of the crystal oscillator 1 and the thin films 2, 3 consisting of the  $\beta$ -cyclodextrin formed on both surfaces of the oscillator 1. The  $\beta$ -cyclodextrin molecules are the host molecules which clathrate bromine molecules, etc. The detecting element 4 is constituted by hermetically sealing the element into a hermetic container 5 and connecting a frequency counter 6 and a recorder 7 thereto. The thin films 2, 3 formed on the surface of the resonator 1 clathrate the gaseous bromine when the gaseous bromine is added to the element 4 and, therefore, the oscillation number of the oscillator 1 decreases. The selective detection of the material is, therefore, possible if the thin films 2, 3 consisting of the host molecules constituting the clathrate compd. are formed on the surfaces of the resonator 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-282348

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月12日

G 01 N 5/02

A

7172-2J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 検知素子

⑯ 特 願 平2-85308

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

|         |           |                   |           |
|---------|-----------|-------------------|-----------|
| ⑱ 発 明 者 | 浜 田 祐 次   | 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 | 三洋電機株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 藤 井 孝 則   | 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 | 三洋電機株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 藤 井 祐 行   | 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 | 三洋電機株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 辻 野 嘉 一   | 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 | 三洋電機株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 黒 木 和 彦   | 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 | 三洋電機株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 三洋電機株式会社  | 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 |           |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 西野 卓嗣 | 外2名               |           |

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 検知素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 水晶発振子と、該水晶発振子の両面に形成されるホスト分子よりなる薄膜と、を備えてなる検知素子。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明は水晶発振子を用いた検知素子に関するものである。

## (ロ) 従来の技術

従来、検知素子は、例えば、特公昭56-18899号公報(G01N27/12)等の開示されているような酸化物半導体からなる検知素子が知られている。斯る検知素子は半導体表面で生じる各種ガスの吸着及び脱離による電気伝導度の変化を利用するものである。

ところで、例えば、肉等の食品が腐敗した際に発生する特定の有機ガスを検知して食品の腐敗を検出するような場合には種々のガスの中から特定

の物質のみを選択して検知する必要がある。

しかしながら、前述の半導体検知素子は、半導体表面におけるガス分子の吸着および脱離による電気伝導度の変化がガス分子の種類により大きな差はないので、特定の物質のみを選択して検知することはできない。

また、「センサ技術1989年2月号(Vol.9 No.2)」P49-P51には、水晶発振子を用いた検知素子が示されている。この検知素子はジアルキルアンモニウム塩2分子膜とポリスチレンスルホン酸のイオンコンプレックスを9MH<sub>2</sub>、ATカットの水晶発振子の電極上に形成してなる。この検知素子では分子が膜上に吸着すると水晶発振子の振動数が低下することを利用して、振動数の変化により物質を検知する。

斯る検知素子においても、分子の吸着量は測定できるが、分子種の識別は、前述の半導体検知素子と同様に困難である。

## (ハ) 発明が解決しようとする課題

本発明は上述の問題に鑑み、特定の物質のみを

特開平3-282348(2)

選択して検知し得る検知素子を提供することを目的とするものである。

## (ニ) 課題を解決するための手段

本発明の検知素子は、水晶発振子と、該水晶発振子の両面に形成されるホスト分子よりなる薄膜とを備えてなるものである。

## (ホ) 作用

包接化合物を構成するホスト分子は、その分子のつくる格子構造の中に特定の分子(ゲスト分子)を閉じ込める(包接する)ので、本発明の検知素子は、水晶発振子に形成されるホスト分子よりなる薄膜を検知したい物質の分子のみを包接する材料で成膜すれば、この薄膜は所望の物質の分子のみを包接し、もって水晶発振子の振動数が低下し、これにより、特定の物質のみを検知する。

## (ヘ) 実施例

本発明の一実施例を図面に基づき説明する。

第1図は本発明の検知素子を示す模式的側面図である。(1)は5969.63KHz、ATカットの水晶

発振子、(2)(3)は水晶発振子(1)の両面に形成された $\beta$ -シクロデキストリン(第2図に構造式を示す)よりなる薄膜である。 $\beta$ -シクロデキストリン分子は臭素分子等を包接するホスト分子である。

薄膜(2)(3)は、圧力:  $10^{-4}$ Torr、基板温度: 室温の条件のもとで真空蒸着法にて成膜してなるものである。膜厚は800Å程度である。

次に、このような薄膜(2)(3)を形成してなる検知素子を用いて、第3図に示すような検知システムを構成し、実験を行った結果について説明する。

この検知システムは、第1図に示した検知素子(4)を密封容器(5)に入れて密封し、周波数カウンタ(6)、レコーダ(7)を接続して構成されている。

第4図は、注射器(8)にて密封容器(5)内に臭素ガスまたは塩素ガスを加えたときの水晶発振子(4)の振動数の変化を示すものであり、5分後にガスを注入し、20分後に注入したガスを除くた

めにN<sub>2</sub>ガスを容器(5)内に流入させたときのものである。

(A)は臭素ガスを注入した時のものであり、臭素ガスを注入するとすぐに振動数は低下しはじめ、約2分後には約50Hz低下し一定になっている。そして、N<sub>2</sub>ガスを流入させると約3分後に元の振動数に戻っている。

これに対して、(B)は塩素ガスを注入した時のものであるが、振動数の低下は見られない。

これは、 $\beta$ -シクロデキストリン薄膜(2)(3)の格子構造における他の分子を閉じ込める空洞の大きさが、臭素分子の大きさと略同じであり、塩素分子はこれより小さいため、臭素分子は $\beta$ -シクロデキストリン分子内に包接されるが、塩素分子は包接されないことに起因する。

即ち、臭素ガスが検知素子(4)に加えられると、水晶発振子(1)表面に形成した $\beta$ -シクロデキストリン薄膜(2)(3)は臭素ガスを包接するので、水晶発振子(1)の振動数は低下する。従って、包接化合物を構成するホスト分子よりなる薄

膜(2)(3)を水晶発振子(1)表面に形成することにより物質を選択的に検知することができる。

第1表に、本発明に適用可能な包接化合物を構成するホスト分子とそのホスト分子に包接されるゲスト分子の一例を示す。

以下余白

特開平3-282348(3)

第1表

| ホスト分子              | ゲスト分子                               | 備考      |
|--------------------|-------------------------------------|---------|
| $\beta$ -シクロデキストリン | 臭素、トリクロルエチレン、ベンズアルデヒド               | 気体及び溶液中 |
| 尿素                 | n-アルカン<br>(<br>n-オクタン、<br>n-デカン等)   | 溶液中     |
| クラウンエーテル           | $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等の陽イオン | 溶液中     |
| テンブン               | ヨウ素                                 | 溶液中     |

(ト) 発明の効果

以上説明したように、本発明の検知素子は、物質を選択的に検知することができる。

4. 図面の簡単な説明

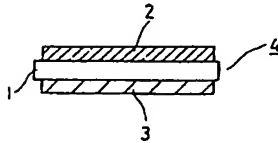
第1図は本発明の検知素子を示す側面図、第2図は $\beta$ -シクロデキストリンの構造式を示す図、第3図は本発明の検知素子を用いた検知システムの概略図、第4図は第3図の検知システムにおける臭素ガス及び塩素ガスに対する水晶発振子の振動数の変化を示す図である。

(1)…水晶発振子、(2)(3)…薄膜。

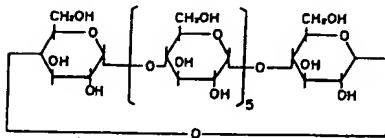
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣(外2名)

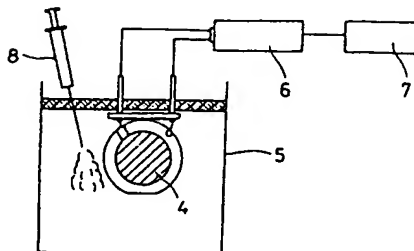
第1図



第2図



第3図



第4図

